(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2005/058775\ A1$

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C06B 25/04, C06C 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013899

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Dezember 2004 (07.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 59 536.8 17. Dezember 2003 (17.12.2003) DE 10 2004 045 900.2

22. September 2004 (22.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RUAG AMMOTEC GMBH [DE/DE]; Kronacher Strasse 63, 90765 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAGEL, Rainer [DE/DE]; Schorlachstrasse 23, 91058 Erlangen (DE). BLEY, Ulrich [DE/DE]; Büsumerstrasse 8, 90766 Fürth (DE).
- (74) Anwalt: UPPENA, Franz; Patente, Marken & Lizenzen, c/o Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt/Main (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr \u00e4nderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6fentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMAL PRE-IGNITION AGENTS

(54) Bezeichnung: THERMISCHE FRÜHZÜNDMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to thermal pre-ignition agents and to their use as thermal fuses, in particular for use in gas generators of motor-vehicle safety systems.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermische Frühzündmittel und deren Verwendung als thermische Sicherung, insbesondere für den Einsatz in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme.





15

20

Thermische Frühzündmittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Frühzundmittel, die beispielsweise als thermische Sicherungen in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme eingesetzt werden können.

Thermische Frühzündmittel sind pyrotechnische Substanzen bzw. Mischungen. Sie haben unter anderem die Aufgabe, die in der Regel thermisch sehr stabilen gaserzeugenden Mischungen des Gasgenerators im Falle eines Fahrzeugbrandes kontrolliert anzuzünden.

Als thermische Frühzündmittel werden beispielsweise Nitrocellulose, daraus abgeleitete Treibladungspulver oder die in der Patentanmeldung DE 197 30 873 A1
beschriebenen Mischungen auf Basis von Nitrotriazolon und Guanidinnitrat eingesetzt. Diese Mischungen zeigen Entzündungstemperaturen von ca. 160°C und sind im Falle der Nitrocellulose nur unzureichend langzeitstabil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von pyrotechnischen Mischungen mit Entzündungstemperaturen um 200°C und ausreichender Langzeitstabilität, die als thermische Frühzündmittel für Gasgeneratoren in Kraftfahrzeugsicherheitssystemen eingesetzt werden können. Gelöst wurde die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe durch den Einsatz von 2-[Bis-(2,4,6-trinitrophenyl)] aminoethylnitrat, kurz als Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) bezeichnet. Diese Substanz kann entweder alleine oder in Mischungen mit weiteren Komponenten verwendet werden. DPN kann aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Ethanolamin mit anschließender Nitrierung hergestellt werden (Lit.: R.V. Clark, Ind. Eng. Chem., 25, 1385 (1933)). Die Strukturformel ist wie folgt:

20

30

Der Verpuffungspunkt von reinem DPN liegt bei ca. 200°C. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich bei Mischungen von DPN mit ausgewählten Komponenten als Zusatzstoffe der Verpuffungspunkt im Bereich von 178°C bis 208°C steuern lässt und die Verpuffungstemperaturen der Mischungen tiefer liegen können als die der Einzelkomponenten. Für Frühzündmittel sind Verpuffungstemperaturen unter 200°C besonders interessant. Die erfindungsgemäßen Mischungen erfüllen diese Forderung bei ausgezeichneter Langzeitstabilität.

Als Zusatzstoffe können verwendet werden:

25 1. Stickstoffhaltige Verbindungen (einzeln oder in Mischungen)

Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze, Nitraminotetrazol und seine Salze wie Ammonium-Nitraminotetrazol und Aminoguanidinium-Nitraminotetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat.

2. Oxidationsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Nitrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle oder des Zinks.

- 3 -

3. Reduktionsmittel (einzeln oder in Mischungen)

Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

- 4. Bindemittel (einzeln oder in Mischungen)
- Cellulose sowie deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitropolyphenylen, Polyvinylacetat und Copolymere.
 - Energiereiche Zuschläge (einzeln oder in Mischungen)
 Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.
- 6. Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen (einzeln oder in Mischungen)
 Ferrocen und Derivate , Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.

Die Herstellung und Verarbeitung findet nach an sich bekannten und üblichen Verfahren statt. Hierzu zählen beispielsweise Kneten, Extrudieren, Strangpressen, Tablettieren oder Granulieren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie ein-15 zuschränken.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von zwölf verschiedenen Mischungen dargestellt. Die Komponenten wurden in den angegebenen Gewichtsverhältnissen (Angaben in Gewichtsprozent (Gew.%)) in Plastikbehälter eingewogen und 30 Minuten im Taumelmischer homogenisiert.

Tabelle 1 : Beispiele

5

Mischung	DPN in Gew.%	Nitroguanidin in Gew.%	5-Amino- tetrazol in Gew.%	Guanidin- nitrat in Gew.%	Kalium- nitrat in Gew.%	Natrium- nitrat in Gew.%	Kalium- perchlorat in Gew.%
1	50				50		
2	50					50	
3	50			<u> </u>			50
4	20	30			50		
5	20	30				50	
6	20	30					50
7	20		30		50		
8	20		30			50	
9	20		30				50
10	20			30	50		
11	20			30		50	
12	20			30			50

In Tabelle 2 sind die Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten der Mischungen dargestellt. Die Messung der Reib- und Schlagempfindlichkeiten erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), während die Messung der Explosionswärmen mit einem Kalorimeter der Fa. EKA durchgeführt wurden.

Tabelle 2 Übersicht der Explosionswärmen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten

Mischung	Explosions- wärme in J/g	Reib- empfindlich- keit in N	Schlag- empfindlich- keit in J
1	4859	240	6
2	3280	240	7,5
3	5915	120	5
4	5157	360	7,5
5	3125.	120	>30
6	5523	80	10
7	4014	240	6
8	3187	360	15
9	5056	80	6
10	4509	360	7,5
11	3484	360	10
12	5115	160	10

In Tabelle 3 sind die Verpuffungspunkte vor und nach thermischer Belastung (400 h, 110°C) und die Gewichtsverluste nach 72 h und 400 h thermischer Belastung bei 110°C zusammengefasst. Die Bestimmung der Verpuffungspunkte erfolgte mit der Thermogravimetrie-Analyse (Fa. Mettler) bei einer Aufheizrate von 10°C pro Minute. Die Messung des Gewichtsverlustes erfolgte analog dem Holland Test.

Man erkennt nach 400 h nur geringe Gewichtsverluste von 0,2 bis 0,5 Gew.% und keine signfikante Änderung der Verpuffungstemperatur nach thermischer Belastung.

Tabelle 3 Übersicht der Gewichtsverluste und Verpuffungstemperaturen

Mischung	Gew.verlust 72 h 110°C in Gew.%	Gew.verlust 400 h 110°C in Gew.%	Verpuffungs- temp. in °C	Verp.temp.nach 400 h,110°C in °C
1	0,11	0,27	203	202
2	0,15	0,35	203	203
3	0,12	0,29	201	201
4	0,11	0,49	207	206
5	0,16	0,53	196	194
6	0,11	0,49	201	202
7	0,10	0,44	196	200
8	0,11	0,42	178	184
9	0,11	0,42	196	198
10	0,09	0,18	205	205
11	0,12	0,26	206	208
12	0,11	0,31	205	205

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäß definierten Mischungen Verpuffungstemperaturen im Bereich von 178 bis 208°C aufweisen und gemäß den Forderungen der Automobilindustrie als stabil anzusehen sind.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind im Einzelnen:

10

Thermische Frühzündmittel, die als Komponente Dipikrylaminoethylnitrat (DPN) in Gewichtsanteilen von 10 bis100 % enthalten.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN stickstoffhaltige Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 0 bis 90 % enthalten, wie beispielsweise Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols wie

PCT/EP2004/013899

5-Aminotetrazol, Ditetrazolylamin, Ditetrazol und deren Salze, Nitraminotetrazol und seine Salze wie Ammonium-Nitraminotetrazol und Aminoguanidinium-Nitraminotetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat.

-7-

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN und den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, Oxidationsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 bis 90 % enthalten, wie beispielsweise Nitrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle oder des Zinks.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Reduktionsmittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise Aluminium, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

15

20

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in Mischungen, Bindemittel, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 1 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise Cellulose sowie deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen, energetische Zusätze, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 10 bis 80 % enthalten, wie beispielsweise. Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.

Thermische Frühzündmittel, die neben DPN, den oben genannten stickstoffhaltigen Verbindungen, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Oxidationsmitteln, einzeln oder in Mischungen, den oben genannten Reduktionsmitteln, einzeln oder in

-8-

Mischungen, den oben genannten Bindemitteln, einzeln oder in Mischungen und/oder den oben genannten energetischen Zusätzen, einzeln oder in Mischungen, Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen, einzeln oder in Mischungen, in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 20 % enthalten, wie beispielsweise Ferrocen und Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.

5

20

Patentansprüche

- 1. Thermische Frühzündmittel für Gasgeneratoren, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 100 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat enthalten.
- 2. Thermische Frühzündmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 90 Gew.% eines Zusatzstoffes oder mehrerer Zusatzstoffe enthalten.
- Thermische Frühzündmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe ausgewählt sind aus: Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols und/oder deren Salze, Nitraminotetrazol und/oder seine Salze, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-Azotetrazolat; Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, Peroxide der Erdalkalimetalle und/oder des Zinks; Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß; Cellulose und/oder deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere; Hexogen, Oktogen; Ferrocen und/oder deren Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele, Bornitrid.
 - 4. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% eines Oxidationsmittels enthalten.
- 5. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.% Dipikrylaminoethylnitrat, 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.% einer stickstoffhaltigen Verbindung und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.% eines Oxidationsmittels enthalten.
- 30 6. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einem

- 10 -

oder mehreren der Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Peroxide der Erdalkalimetalle und/oder des Zinks.

- 7. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Nitroguanidin, Nitroaminoguanidin, Nitrotriazolon, Derivate des Tetrazols und/oder deren Salze, Nitraminotetrazol und/oder seine Salze, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-azotetrazolat.
- 10 8. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.% eines Reduktionsmittel enthalten.
- 9. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.
 - 10. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.% eines Bindemittels enthalten.

20

- 11. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Cellulose und deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymere.
- 12. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.% energetische Zusätze enthalten.

- 11 -

- 13. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die energetischen Zusätze ausgewählt sind aus einem oder mehreren von Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.
- 14. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.% Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen enthalten.
 - 15. Thermische Frühzündmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen ausgewählt sind aus einem oder mehreren von Ferrocen und dessen Derivate, Acetonylacetate, Salicylate, Silikate, Kieselgele und Bornitrid.

10

16. Verwendung eines thermischen Frühzündmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 als thermische Sicherung in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation No PCT/EP2004/013899

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER C06B25/04 C06C9/00		
	-	•	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national clas	sification and IPC	
<u></u>	SEARCHED	· -	
IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classif	ication symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	nat such documents are included in the fields s	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	a base and, where practical, search terms used	i)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Da	ata, BEILSTEIN Data	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
X	LE ROY V. CLARK: "Analogs of Thexanitrodiphenylaminoethyl Nital INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMIS vol. 26, 1934, pages 554-557, the whole document	crate" STRY,	1-3
A	US 1 935 495 A (YOUNG AUBREY A) 14 November 1933 (1933-11-14) claims 1,5-7,20		1
А	US 3 320 882 A (SCHULZ WILLIAM 23 May 1967 (1967-05-23) column 3, line 72 - column 4, l	·	1
A	EP 0 665 138 A (SENSOR TECHNOLO LTD; NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KA 2 August 1995 (1995-08-02) abstract		16
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed i	n annex.
"A" docume	tegories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
	document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	laimed invention
"L" docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do	cument is taken alone
	or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an involve a	entive step when the re other such docu-
P docume	neans In the prior to the international filing date but I san the priority date claimed	ments, such combination being obviou in the art. "&" document member of the same patent to the same patent	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	
2	7 April 2005	1-1/05/2005	
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
6	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Engelen, K	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent laining members

Internal Application No PCT/EP2004/013899

Patent document cited in search report	-	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 1935495	Α	14-11-1933	NONE		
US 3320882	A	23-05-1967	BE ·	659493 A	28-05-1965
_			CH	450990 A	15-05-1968
			DE	1238824 B	13-04-1967
			FR	1424293 A	07-01-1966
			GB	1036396 A	20-07-1966
			IL	22959 A	22-08-1968
EP 0665138		02-08-1995	JP	7232613 A	05-09-1995
			AU	683313 B2	06-11-1997
			AU	8038894 A	13-07-1995
			CA	2139042 A1	29-06-1995
			EP	0665138 A2	02-08-1995
			KR	139488 B1	01-06-1998
			US	5756928 A	26-05-1998
			US	5847310 A	08-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013899

A. KLASS IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C06B25/04 C06C9/00		
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO6B CO6C	e)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	, BEILSTEIN Data	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LE ROY V. CLARK: "Analogs of Tetr Hexanitrodiphenylaminoethyl Nitrat INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY Bd. 26, 1934, Seiten 554-557, XPO das ganze Dokument	te" Y,	1-3
Α	US 1 935 495 A (YOUNG AUBREY A) 14. November 1933 (1933-11-14) Ansprüche 1,5-7,20		1
Α .	US 3 320 882 A (SCHULZ WILLIAM E) 23. Mai 1967 (1967-05-23) Spalte 3, Zeile 72 - Spalte 4, Zei	ile 2	1
A	EP 0 665 138 A (SENSOR TECHNOLOGY LTD; NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISH 2. August 1995 (1995-08-02) Zusammenfassung		16
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber ni aber ni aber ni "E" älteres I Anmeld schein schein andere soll od ausgef "O" Veröffer eine Bern ber dem be	itlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist . Itlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) Itlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht atlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips of Theorie angegeben ist. Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher Tätigkeit beruhend betrack veröffentlichung von besonderer Bedeut kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit werden, wenn die Veröffentlichung mit ein Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichung für einen Fachmann ist. Veröffentlichung, die Mitglied derselben	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden ung; die beanspruchte Erfindung nung nicht als neu oder auf chtet werden ung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet — einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	nerchenperichis
	7. April 2005	11/05/2005	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Engelen, K	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International les Aktenzeichen
PCT/EP.2004/013899

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung	ľ	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 1935495	Α	14-11-1933	KEINE		
US 3320882	A	23-05-1967	BE	659493 A	28-05-1965
			CH	450990 A	15-05-1968
			DE	1238824 B	13-04-1967
			FR	1424293 A	-07- 01-1966
			GB	1036396 A	20-07-1966
			IL	22959 A	22-08-1968
EP 0665138	 A	02-08-1995	 ЈР	7232613 A	05-09-1995
			AU	683313 B2	06-11-1997
			AU	8038894 A	13-07-1995
			CA	2139042 A1	29-06-1995
			EP	0665138 A2	02-08-1995
			KR	139488 B1	01-06-1998
			US	5756928 A	26-05-1998
			US	5847310 A	08-12-1998